UEBER DIE REACTION

ZWISCHEN

TRICHLORESSIGSÄURE UND BENZOL

BEI GEGENWART VON

ALUMINIUMCHLORID.

INAUGURALDISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I/B.

VON

ERNST TOELLE

AUS BARMEN.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1885.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0143

Die Triphenylessigsäure wurde im Jahre 1878 von E. und O. Fischer*) wie folgt dargestellt:

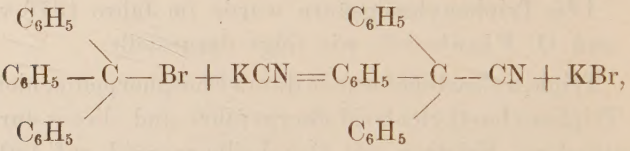
Triphenylcarbinol wurde durch Phosphorpentachlorid in Triphenylmethylchlorid übergeführt und dieses durch einstündiges Erhitzen mit Quecksilbercyanid auf 150—170° C. in das Acetonitril $(C_6H_5)_3C-CN$ verwandelt. Die so erhaltene Schmelze wurde mit Benzol ausgekocht und die von der Quecksilberverbindung abfiltrirte Lösung mit Ligroin versetzt, wobei sich die Verunreigungen als gelbgefärbte Flocken abschieden. Das aus dem Filtrat auskrystallisirende Triphenylacetonitril wurde abermals durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt und dann mit rauchender Salzsäure unter Druck verseift. Mit Kali konnte das Cyanid nicht verseift werden, weil dabei eine Polymerisirung stattfindet.*) Von dem unverändert gebliebenen Nitril wurde nun die Säure durch Ausziehen mit Alkali getrennt, aus dieser Lösung mit Salzsäure wieder ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig gereinigt.

Die auf diese Weise erzielte Ausbeute war eine so geringe und der Weg ein so umständlicher, dass eine eingehende Bearbeitung der Säure unterblieben ist.

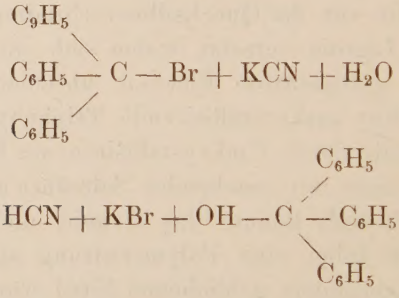
---

*) A. 194. 260.

Etwas vereinfacht wurde die Methode zur Darstellung von Triphenylessigsäure von Elbs,*) der, nachdem er durch directes Bromiren von Triphenylmethan im Sonnenlicht Triphenylmethylbromid erhalten hatte, dieses mit Cyankalium umsetzte. Diese Umsetzung geht jedoch, wenn nicht ganz bestimmte Versuchsbedingungen eingehalten werden, nicht nach folgender Gleichung:



sondern es tritt Wasser in Reaction, und man erhält Cyanwasserstoff und Triphenylcarbinol, wie folgt:



In gleicher Weise findet die Bildung von Triphenylcarbinol bei sehr vielen Reactionen statt, sobald die Möglichkeit dazu vorliegt: z. B. bei der Bromirung von Triphenylmethan, wenn nicht alle Feuchtigkeit ausgeschlossen is:

$$(C_6H_5)_3CH + Br_2 + H_2O = (C_6H_5)_3COH + HBr\ **).$$

Ferner beim Kochen von salzsaurem Triphenylmethylamin mit Wasser:

---

*) B. B. 17. 700.

**) Hemilian B. B. 17. 741.

$$(C_6H_5)_3CNH_2 . HCl + H_2O = (C_6H_5)_3COH . NH_4Cl$$ *)

Selbst wenn wir im Besitz einer guten Methode zur Herstellung von Triphenylacetonitril wären, so bliebe doch immer die Schwierigkeit bei der Verseifung zu Säure, welche nur unter hohem Druck und auch dann nur sehr unvollständig vor sich geht.

Um grössere Mengen Triphenylessigsäure darzustellen, wurde desshalb ihre Gewinnung durch Einwirkung von Benzol auf Trichloressigsäure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid versucht.

Es war zu erwarten, dass die Reaction ganz analog verlaufe, wie die Einwirkung von Benzol auf Chloroform bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, wobei als Hauptproduct Triphenylmethan, eine beträchtliche Menge Diphenylmethan und in untergeordneter Menge Anthracen entsteht. Die Trichloressigsäure hätte, als Carboxyl-Chloroform, dem entsprechend als Hauptproduct Triphenylessigsäure, als Nebenproducte Diphenylessigsäure und γ-Anthracendicarbonsäure liefern müssen.

Die Anwendung von Trichloressigsäure-Aethylester bot in Bezug auf Ausbeute keinen Vortheil vor der Säure selbst dar.

---

*) Elbs B. B. 17. 701.

Darstellung der Triphenylessigsäure

I. Versuch.

Etwa 50 Gramm Trichloressigsäure wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit der entsprechenden Menge krystallisirbarem Benzol in einen Kolben mit Rückflusskühler gegeben und dann in Portionen von je 5 Gramm Aluminiumchlorid zugesetzt, so dass, nach etwa 15 Stunden der Dauer der Reaction, 50 Gramm Aluminiumchlorid zugesetzt waren.

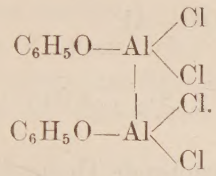
Die schon in der Kälte beginnende Salzsäureentwicklung verstärkte sich auf dem Wasserbade, und es wurde das Ende der Einwirkung an dem Aufhören der Salzsäureentwicklung erkannt. Schon zu Anfang der Reaction war ein Theil des Kolbeninhalts zu einer gallertartigen, fluorescirenden Masse erstarrt und hatte gegen Ende eine gelbweisse Farbe angenommmen. Es wurde nun vorsichtig Wasser zugegeben, wobei wiederum starke Salzsäureentwicklung stattfand und der Inhalt sich weit über den Siedepunkt des Schwefelkohlenstoff erhitzte, und dann wurde zur Vertreibung des Schwefelkohlenstoffs und des überschüssig zugesetzten Benzols mit Wasserdampf destillirt. Sobald die Siedetemperatur des Benzols erreicht war, zersetzte sich der entstandene gelbweise Körper, während erhebliche Mengen von Chloroform und Kohlensäure mit dem Wasserdampf übergingen. Nach zweistündiger Destillation war nur noch ein Minimum des festen Körpers übrig, es waren also nur Spuren von Triphenylessigsäure entstanden.

Erst gegen Ende meiner Arbeit gelang es mir, über das Entstehen von Chloroform und Kohlensäure bei dieser Reaction Kenntniss zu erlangen.

Es war nämlich im hiesigen Laboratorium gefunden worden, dass Aluminiumchlorid mit Phenol in Schwefel-

kohlenstofflösung in Reaction tritt, indem aus zwei Molekülen Phenol die beiden Hydroxylwasserstoffe mit 2 Chlor-Atomen eines Moleküls Aluminiumchlorid als 2 Moleküle Salzsäure austreten.

Das entstandene Product zeigte die Zusammensetzung:



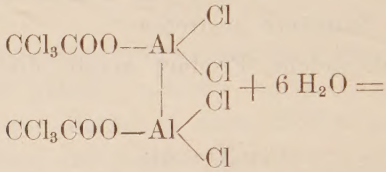
Ich stellte nun einen entsprechenden Versuch mit Trichloressigsäure und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung an, und bekam schon in der Kälte eine Einwirkung. Nach dem ebensoviel Aluminiumchlorid zugegeben, wie Trichloressigsäure angewandt worden, und etwa 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt war, war die Reaction vollendet.

Die entstandene Verbindung, die mit Begierde Wasser anzog, zersetzte sich in der That bei der Destillation mit Wasserdampf in Chloroform und Kohlensäure.

Es hatte sich also, auch wohl bei der von mirin dem ersten Versuch eingeschlagenen Methode zur Darstellung von Triphenylessigsäure, zum weitaus grössten Theil, eine Verbindung von Aluminiumchlorid mit Trichloressigsäure gebildet, während nur Spuren von Benzol mit Trichloressigsäure in Reaction getreten waren.

Die Zusammensetzung der entstandenen Verbindung konnte durch die Analyse nicht genau festgestellt werden, da durch die angewandte Trichloressigsäure stets Spuren von Wasser mit in Reaction traten. Die Entwickelung von Chloroform und Kohlensäure lässt indessen wohl den Schluss zu, dass die Verbindung analog der mit Phenol und Aluminiumchlorid entstandenen zusammen-

gesetzt ist, und bei der Destillation mit Wasserdampf nach folgender Gleichung zerfällt:



$$2\,CCl_3H + 2\,CO_2 + 4\,HCl + Al_2(OH)_6.$$

Das hierbei entstehende Thonerdehydrat wird natürlich durch die vorhandene Salzsäure zum Theil wieder gelöst.

II. Versuch.

Da ich vermuthete, dass die durch den vorhandenen Schwefelkohlenstoff bedingte niedrige Temperatur die Bildung der Trichloressigsäure-Aluminiumchlorür-Verbindung begünstige, die Entstehung von Triphenylessigsäure dagegen verhindere, so arbeitete ich bei einem zweiten Versuch ***ohne*** Schwefelkohlenstoff.

Die Trichloressigsäure wurde in Benzol gelöst und, wie beim ersten Versuch, in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, während in kleinen Portionen Aluminiumchlorid zugegeben wurde. Sofort wurde jetzt die für Triphenylmethanreactionen characteristische Braunfärbung beobachtet. Nach etwa 20 Stunden war die Reaction vollendet und die anfangs farblose Lösung in eine schwarze Flüssigkeit übergegangen. Bei Zusatz von Wasser verwandelte sich das Product unter lebhafter Salzsäureentwickelung und starkem Erwärmen in eine gelbe sandige Masse, die etwa den dreifachen Raum des früher innegehabten Volumens einnahm. Bei der nunmehr vorgenommenen Destillation

mit Wasserdampf wurde, nachdem das überschüssige Benzol überdestillirt war, wiederum Chloroform- und Kohlensäureentwickelung wahrgenommen, doch hörte diese, nach etwa vierstündiger Destillation auf; die Aluminium-Verbindung der Trichloressigsäure war bei den vorliegenden Versuchsbedingungen nur in untergeordneter Menge entstanden. Im Kolben blieb eine sandige, blassgelbe Masse zurück.

In der Folge wurde das Verfahren noch dahin abgeändert, dass ich in umgekehrter Weise und zwar wie folgt verfuhr:

Etwa 250 Gramm Aluminiumchlorid wurden in einen Kolben gegeben und mit der entsprechenden Menge Benzol (340 grm.) übergossen, die Trichloressigsäure (250 grm.) wurde dann in geschmolzenem Zustande zugegeben, ein Rückflusskühler aufgesetzt und auf dem Wasserbade mässig erwärmt. Sofort trat lebhafte Salzsäureentwicklung ein, während das Gemenge eine grüne Farbe annahm, die bis zu Ende der Reaction in ein tiefes Schwarz überging. Das Ende der Reaction war leicht daran zu erkennen, dass die anfangs gallertartig erstarrende Masse bei vollendeter Einwirkung vollkommen flüssig wurde.

Der, nach etwa 5stündiger Destillation bleibende, sandige, blassgelbe Rückstand wurde filtrirt und zur Entfernung der anhaftenden Thonerde mit heissem Wasser ausgewaschen.

Da ich glaubte, in diesem Rückstand die freie Säure vor mir zu haben, machte ich den Versuch, denselben in Xylol zu lösen und durch Einleiten von Ammoniak das Ammoniumsalz auszufällen. Es gieng jedoch nur wenig des Rohproducts in Lösung, wie auch durch Ammoniak keine Fällung in derselben hervorgebracht wurde. Erst bei längerem Stehen schieden sich in der Xylollösung Krystalle ab, die den Schmelzpunkt der

Triphenylessigsäure (265° C.) zeigten. Da die Säure in Xylol löslich ist, ging aus diesem Versuch hervor, dass sie nicht im freien Zustande vorhanden ist, wiedenn auch die Analyse bestätigte, dass sie an Aluminium gebunden sei. Ich konnte also jetzt mein Rohproduct als ein unreines Aluminiumsalz der Triphenylessigsäure ansprechen.

Ich versuchte nun zuerst, durch Umsetzung mit Aetzbaryt und nachheriges Ausfällen des überschüssigen Baryts als kohlensauren Baryt ein lösliches Salz der Säure zu bekommen, später verwandte ich Soda zur Umsetzung und blieb endlich bei dem wiederholten Ausziehen des Rohproductes mit heissem Ammoniak.

Der hierbei stets bleibende Rückstand enthält noch organische Substanzen ohne saure Eigenschaften, die Aluminium enthalten, aber nicht rein erhalten werden konnten.

Aus der ammoniakalischen Lösung wurde dann die Säure mit verdünnter Salzsäure als unlöslicher, flockiger Niederschlag ausgefällt und durch Auswaschen mit kaltem Wasser von der anhaften Salzsäure befreit.

Die so erhaltene rohe Säure zeigte einen Schmelzpunkt von 250° C. und aus ihr konnte reine Triphenylessigsäure durch Sublimation gewonnen werden, wobei indessen der weitaus grösste Theil der rohen Säure verkohlte.

Zur Reingewinnung wurde die rohe Säure in heissem Eisessig gelöst, aus dem sie beim Erkalten in flockigen Krystallen ausfiel, der Eisessig wurde dann abgesaugt und die Krystalle mit kaltem Alkohol ausgewaschen.

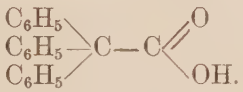
Wie bei der Oxydation des rohen Aluminiumsalzes und der unreinen Säure gefunden wurde, waren bei der Anfangsreaction noch andere Säuren entstanden, in Ammoniak gelöst worden und durch Salzsäure mit der

Triphenylessigsäure zusammen wieder ausgefällt; diese blieben in dem Eisessig als Schmieren gelöst zurück.

Die Ausbeute an roher Säure war gut, dagegen wurden kaum 5% der theoretischen Menge an reiner Triphenylessigsäure gewonnen.

Die auf diese Weise erhaltene Säure bildet farblose Nadeln und zeigt einen Schmelzpunkt von 265° C. Sie ist leicht löslich in heissem Eisessig und heissem Alkohol und krystallisirt aus nicht zu concentrirter alkoholischer Lösung in farblosen Prismen, während sie aus der concentrirten heissen Lösung beim Erkalten in flockigen Krystallen ausfällt. Weniger löslich ist die Säure in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol.

Die mit der Säure vorgenommene Verbrennung stimmte genau auf die Formel der Triphenylessigsäure:



Verbrennung der Säure mit Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrom.

0,2256 grm. Substanz ergaben:

1) 0,6850 grm. CO_2, entsprechend 0,187 grm. oder 82,89% C.

2) 0,1212 grm. H_2O, entsprechend 0,0134 grm. oder 5,94% H.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2$:		Gefunden:
$C_{20} = 240$	83,33%	82,89%
$H_{16} = 16$	5,55 „	5,93 „
$O_2 = 32$	11,1 „	—

Salze der Triphenylessigsäure.

Die Darstellung des Salzes bietet unerwartete Schwierigkeiten, da sich die Triphenylessigsäure eigenthümlicher Weise als eine sehr schwache Säure erweist, während doch anzunehmen wäre, dass durch Einführung von Phenylgruppen die sauren Eigenschaften der Essigsäure vermehrt würden. Schon durch den Einfluss der Kohlensäure der Luft aber wird die Triphenylessigsäure aus ihren Salzlösungen frei gemacht.

Uebrigens wurde ich schon durch das Verhalten der Trimethylessigsäure sowie der Phenylditolylessigsäure auf eine nicht normale Salzbildung aufmerksam gemacht.

Während nämlich die Trimethylessigsäure nach den Angaben Pagenstecher's*) wenig beständige neutrale Salze, und mit Vorliebe saure Salze bildet, von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_3C.CO_2K \\ \left((CH_3)_3C.CO_2H\right)_2\end{matrix}\right\}'$$

sind von der Phenylditolylessigsäure**) überhaupt keine analysirbaren Salze zu erhalten gewesen. So konnten denn auch von der Triphenylessigsäure nach den gewöhnlichen Methoden keine normalen Salze erhalten werden, es entstanden, wie die Metallbestimmungen und die Verbrennungen zeigen, basische Salze von sehr complicirter Zusammensetzung.

Ammoniumsalz.

Die Säure ist in Ammoniak klar löslich, doch krystallisirt beim Eindampfen der Lösung immer freie Säure

*) A. d, Ch. 192. 105.

**) Thörner A. d. Ch. 189. 123.

aus, die dann mit Aether direct aufgenommen werden kann. Ebenso schied das feste Ammoniumsalz beim Stehen im Exsiccator noch Ammoniak ab, während in Aether lösliche Säure zurückblieb. Die Dissociation ist eine so vollständige, dass der, bei der Verbrennung, der aus der Ammoniumlösung ausgeschiedenen Krystalle, gefundene Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt, genau der Formel der Triphenylessigsäure entsprach.

Natriumsalz.

Beim Neutralisiren mit der entsprechenden Menge Soda blieb ein verhältnissmässig grosser Theil der Säure ungelöst; die abfiltrirte Lösung war klar und reagirte neutral. Auch dieses Salz dissocirte und wurde daher nicht analysirt.

Kaliumsalz.

Die Säure wurde in Alkohol gelöst und unter Erhitzen auf dem Wasserbade bis zur neutralen Reaction mit alkoholischer Kalilauge versetzt. Aus der Lösung krystallisirte in schönen farblosen Prismen die Säure und zwar so rein, dass mit Platinchlorid kein Kalium darin nachgewiesen werden konnte. Die Mutterlauge enthielt kohlensaures Kali.

Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali erhielt ich zuerst ein neutrales Kalisalz. Es fällt nämlich bei der Oxydation der unreinen Säure mit übermangansaurem Kali aus dem concentrirten Filtrat als Brei von weissen Krystallen das Kalisalz aus, das durch Kochen mit der im Ueberschuss vorhandenen Kalilauge entsteht. Ich löste nun reine Säure in einem Ueberschuss von Kalilauge und fällte das Kalisalz durch Zusatz von weiterem Kali aus. Aus diesem wurde dann durch Umsetzung mit neutralem salpetersaurem Silber resp. Kupferchlorid das Silber resp. Kupfersalz gewonnen.

Die Säure bildet unlösliche Salze mit Kupfer, Cadmium, Blei und Silber. Dieselben wurden aus frisch dargestelltem Natrium Kalium- oder Ammonium-Salz durch die gelösten Salze der betreffenden Metalle gefällt.

Kupfersalz.

Dasselbe wurde aus der neutralen Lösung eines der löslichen Salze durch Kupferchlorid als voluminöser grüner Niederschlag gefällt, der in Alkohol spurenweise, in Ammoniak leicht zu einer grünen Flüssigkeit löslich ist.

Kupferbestimmung und Verbrennung ergaben die Zusammensetzung eines basischen Salzes von complicirter Zusammensetzung.

Kupferbestimmung:

Die bei 105° C. im Trockenschrank erhitzte Substanz wurde abgeglüht, dabei gaben:

I. 0,3294 grm. Substanz 0,0527 grm. CuO, entsprechend 0,0420 grm. Cu oder
13,54% Cu.

II. 0,2612 grm. Substanz 0,0432 grm. CuO, entsprechend 0,0345 grm. Cu oder
13,21% Cu.

Für die Formel des normalen Cu Salzes:

Berechnet:	Gefunden:
Cu = 9,85%	I. Cu = 13,54%
	II. Cu = 13,21%.

Verbrennung des Kupfersalzes:

0,2307 grm. Substanz gaben:

0,5679 grm. CO_2, entsprechend 0,1545 grm. C oder 67,13% C.

und 0,0860 grm. H_2O, entsprechend 0,0095 grm. H oder 4,14% H.

Berechnet für $(C_6H_5)_3C.CO_2)_2Cu$:	Gefunden:
C_{40} = 75,35%	67,13%
H_{30} = 4,70%	4,14%
Cu = 9,85%	14,54%
O_4 = 11,10%	—

Krystallwasserbestimmung:

1. 0,3446 grm. verloren beim Erhitzen auf 105° C. 0,0152 grm. H_2O oder

4,38% H_2O.

2. 0,2712 grm. verloren beim Erhitzen auf 105° C. 0,0100 grm. H_2O oder

3,82% H_2O.

Das Cadmiumsalz

wurde aus der neutralen Lösung des Natriumsalzes als gelbweisser voluminöser Niederschlag gefällt. Das Salz ist in Alkohol spurenweise, in Ammoniak leicht löslich. Bei Erhitzen auf 130° C. war noch keine Zersetzung des Salzes wahrzunehmen.

Cadmiumbestimmung.

Die bei 130° C. getrocknete Substanz wurde in Ammoniak gelöst und aus dieser Lösung das Cadmium mit Schwefelwasserstoff als Schwefelcadmium ausgefällt.

Dabei gaben:

0,2340 grm. Substanz 0,096 grm. CdS,
entsprechend 0,083 grm. Cd oder 35,47% Cd.

Für die Formel des normalen Salzes
$((C_6H_5)_3C.CO_2)_2.Cd.$

Berechnet:	Gefunden:
Cd = 16,2%	35,47%.

Das Bleisalz

fiel beim Versetzen einer neutralen Lösung der Säure mit essigsaurem Blei als gelblichweisser voluminöser Niederschlag, der in Alkohol unlöslich, in Ammoniak spurenweise, in Kalilauge leicht löslich ist.

Das Silbersalz

fällt aus der Lösung des Kalium- oder Natrium-Salzes als weisser sehr lichtempfindlicher Niederschlag, der ebenfalls mehr Silber enthält, als dem neutralen Salze entspricht.

Silberbestimmung.

Beim einfachen Abglühen das Salzes gaben:
0,239 grm. Substanz 0,096 grm. Ag, oder 40,17% Ag.

Für die Formel des neutralen Silbersalzes:

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 27,34%	40,17%.

Aus reinem triphenylessigsaurem Kalium*) wurde dagegen ein lichtbeständiges Silbersalz erhalten, das

*) Darstellung siehe bei Oxydation.

noch bei 90° C. unverändert blieb und, wie die Silberbestimmung und Verbrennung erwies, genau die Zusammensetzung des neutralen triphenylessigsauren Silbers hat. Es wurde in drei Fractionen gefällt, die auch unter sich, wie aus nachfolgenden Analysen hervorgeht, genau übereinstimmen.

Silberbestimmung.

Die bei 90° C. getrocknete Substanz wurde abgeglüht, dabei gaben:

I. 0,198 grm. Substanz 0,0529 grm. Ag oder 26,76% Ag.

II. 0,2309 grm. Substanz 0,0631 grm. Ag oder 27,32% Ag.

III. 0,1843 grm. Substanz 0,05 grm. Ag oder 27,30% Ag.

Für die Formel des normalen Silbersalzes:

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 27,34%	1. 26,76%
	2. 27,32 „
	3. 27,30 „

Verbrennung des Silbersalzes.

0,1070 grm. Substanz gaben:

0,2377 grm. CO_2, entsprechend 0,0648 grm. C oder 60,58% C.

0,355 grm. H_2O, 0,00395 grm. H oder 3,69% H.

Berechnet für $(C_6H_5)C.CO_2Ag$:	Gefunden:
C_{20} = 60,76%	60,58%
H_{15} = 3,8 „	3,69 „
Ag = 27,34 „	27,32 „
O = 8,10 „	—

Anilinsalz.

Da die Metallsalze auf gewöhnlichem Wege nicht rein zu erhalten waren, wurde der Versuch gemacht, das Anilinsalz darzustellen. In der aetherischen Lösung der Säure giebt Anilin keinen Niederschlag, während auf Zusatz von Petrolaether das Salz ausfällt. Die kleinen nadelförmigen Krystalle zeigen, da das Anilin beim Erhitzen fortdestillirt, den Schmelzpunkt der Säure.

Die Versuche durch Umsetzung der Salze mit Halogenalkylen oder Einleiten von Salzsäure in alkoholische Lösung der Säure die Ester darzustellen führten vorläufig zu keinem Resultat.

Sulfonirung der Triphenylessigsäure.

Zur Sulfonirung wandte ich nur reinste Triphenylessigsäure an, und es wurde das aus dem Eisessig gewonnene Präparat desshalb nochmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Schon in gewöhnlicher englischer Schwefelsäure löst sich die Triphenylessigsäure beim Erhitzen mit braunrother Farbe auf, beim Eingiessen des Gemenges in Wasser fällt jedoch die Säure zum grössten Theil unverändert wieder aus. In rauchender Schwefelsäure löst sich die Säure schon in der Kälte mit braunrother Farbe; es wird dann auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Entweichen von schwefliger Säure das Entstehen von Nebenproducten anzeigt: Die Sulfonirung ist dann beendet und das Product wird nun in Wasser gegossen, worin es sich klar und fast farblos löst. Durch Neutralisiren mit kohlensaurem

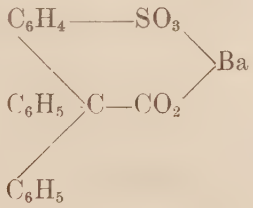
Blei resp. Baryt wurde dann das Blei, resp. Bariumsalz dargestellt.

Auffallend ist es, dass die symmetrische Triphenylessigsäure, wie auch die Versuchsbedingungen abgeändert werden mögen, stets nur eine Mono-Sulfonsäure liefert.

Bariumsalz.

Bei der Neutralisation mit kohlensaurem Baryt wird das normale Bariumsalz der Monosulfon-Triphenylessigsäure erhalten, welches beim Eindampfen der von dem kohlensauren Baryt abfiltrirten Lösung zurückbleibt.

Das monosulfon-triphenylessigsaure Barium ist ein in Wasser und heissem Alkohol leicht löslicher fester weisser Körper, der wie aus den nachfolgenden Analysen hervorgeht, der Formel:



entspricht.

Bariumbestimmung:

Die bei 115° C. getrocknete Substanz wurde zunächst für sich, dann etwas mit Schwefelsäure geglüht und so in schwefelsaurer Baryt übergeführt.

Dabei ergaben:

I. 0, 4274 grm. Substanz 0,1886 grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,1109 grm. Ba oder

25,94% Ba.

II. 0,5234 grm. Substanz 0,2340 grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,1375 grm. Ba oder
26,28% Ba.

III. 0,9103 grm. Substanz 0,4064 grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,3289 grm. Ba oder
26,24% Ba.

Für die Formel des normalen monosulfon-triphenylsauren Baryums der eben gegebenen Formel:

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 26,45%	1. 25,94%
	2. 26,28 „
	3. 26,24 „

Krystallwasserbestimmung.

I. 0,5344 grm. verloren beim Erhitzen auf 115° C.
0,0180 grm. H_2O
oder 3,36% H_2O.

Es berechnen sich für 1 H_2O: 3,77% H_2O; das Salz enthält also ein Molekül Krystallwasser.

Bleisalz.

Beim Abstumpfen mit kohlensaurem Blei kann die Lösung nicht bis zur Neutralisation gebracht werden, es bildet sich vielmehr, wie die Analyse ergeben hat, neben dem neutralen Bleisalz ein saures Salz, der Art, dass in zwei Molekülen der Säure die beiden Wasserstoffe der Sulfongruppen durch Pb ersetzt, die Wasserstoffe der Carboxylgruppen dagegen nicht oder nur theilweise gesättigt werden.

Das monosulfon-triphenylessigsaure Blei ist ein in Wasser und heissem Alkohol leicht löslicher Körper

und krystallisirt aus letzterem in schönen gelben Krystallen. Die Trennung der beiden Salze, auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol, gelingt nur unvollkommen, doch beweist die Bleibestimmung und die Verbrennung, dass ein Gemenge von basischem und neutralem Salz vorliegt.

Verbrennung des Gemenges der monosulfon-triphenylessigsauren Bleisalze.

0,1997 grm. Substanz gaben:
0,3453 grm. CO_2, entsprechend 0,0941 grm. C
oder 47,15% C.

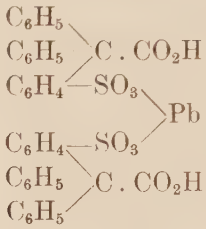
0,0638 grm. H_2O, entsprechend 0,00709 grm. H
oder 3,56%.

Bei der Bleibestimmung gaben:
0,5000 grm. Substanz 0,1935 grm. $PbSO_4$, entsprechend 0,132 grm. Pb
oder 26,4% Pb.

Es berechnet sich für die Formel des neutralen Salzes:

$C_{20} = 41{,}96\%$
$H_{14} = 2{,}44$ „
Pb = 36,01 „

für die des einfachen sauren Salzes von der Formel:



$C_{40} = 54{,}79\%$
$H_{30} = 3{,}42$ „
$Pb = 23{,}51$ „

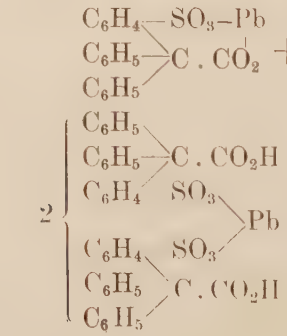
Gefunden wurde:

$C = 47{,}15\%$
$H = 3{,}56$ „
$Pb = 26{,}4$ „

Das erhaltene Präparat ist demnach ein Gemenge von 1 Mol. des neutralen Salzes mit 2 Mol. des sauern Salzes: denn dieses Gemenge verlangt:

$C = 48{,}8\%$
$H = 3{,}5$ „
$Pb = 25{,}3$ „.

Es käme demnach dem Gemenge folgende Formel zu:



Nitrirung der Triphenylessigsäure.*

Die Säure löst sich leicht in gleichen Theilen concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure und es fallen beim Ausgiessen dieser Lösung in Wasser gelbe Flocken aus. Die entstandene Nitroverbindung löst sich in Aether und Alkohol nur theilweise und ist aus der Lösung nicht krystallisirt zu erhalten. In Alkalien löst sich das Nitroprodukt mit brauner Farbe. Die Eisessiglösung der Substanz giebt mit Zinkstaub die Rosanilinreaction, die jedoch bei fortgesetzter Reduction wieder verschwindet.

Einwirkung von Brom auf Triphenylessigsäure.

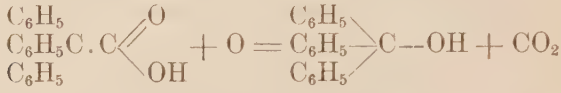
Gegen Brom zeigt sich die Säure sehr beständig, und es gelingt nicht, durch Erhitzen mit Bromwasser auf dem Wasserbade, ein Bromderivat zu erhalten. Versuche bei höherer Temperatur unter Druck wurden nicht angestellt.

Oxydation der Triphenylessigsäure.

Auch gegen Oxydationsmittel zeigte sich die reine Säure sehr beständig. Von übermangansaurem Kali wird sie nur spurenweise angegriffen. Es lassen sich nämlich mit Aether aus dem Oxydationsrückstand nur

*) E. u. O. Fischer A. d. C. 192. 162.

sehr geringe Mengen eines nach Triphenylcarbinol aussehenden Körpers ausziehen, dessen Entstehung nach folgender Gleichung sehr wahrscheinlich ist.



Bei der Oxydation von weniger reiner Säure werden die Verunreinigungen lebhaft angegriffen, und es fällt aus dem Filtrat als Brei von weissen Krystallnadeln das reine Kaliumsalz der Tryphenylessigsäure aus, das durch längeres Kochen mit der im Ueberschuss entstandenen Kalilauge gebildet worden ist. Bei einer bestimmten Concentration verliert es seine Löslichkeit in der Kalilauge und wird ausgesalzen, so dass man durch Absaugen und Abpressen die anhaftende Kalilauge entfernen und das Salz rein gewinnen kann.

Dieses Kaliumsalz wurde nun in Wasser gelöst, um durch Zusatz von neutralem salpetersaurem Silber in das Silbersalz übergeführt zu werden, welches, wie die Silberbestimmung und Verbrennung ergab, genau die Zusammensetzung des neutralen triphenylessigsauren Silbers besitzt.

Beim Lösen des Kaliumsalzes in Wasser zeigte sich wiederum die Eigenschaft der Dissociation. Ein Theil des Produktes hatte seine Löslichkeit in Wasser verloren, aus dem dann in schönen Krystallblättchen die freie Säure krystallisirte.

Von Chromsäure in Eisessiglösung wird die reine Säure ebenfalls kaum angegriffen, während sie durch Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure zu Kohlensäure und Wasser langsam verbrannt wird.

Diphenylessigsäure.

Um auf Diphenylessigsäure zu prüfen, die ja, analog der Einwirkung von Chloroform auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, hätte entstehen müssen, wurde dem Rohproduct bei der Destillation mit Wasserdampf Salzsäure zugesetzt, um die fragliche Säure frei zu machen.

Es wurden nun die im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit, wie auch das Destillat, auf dem Wasserbade bis zu einem Zehntel ihres Volumens eingeengt. Es hätte sich dann beim Erkalten die in heissem Wasser leicht, in kaltem dagegen schwer lösliche Diphenylessigsäure ausscheiden müssen.

Dieses war jedoch nicht der Fall, und so scheint diese Säure wieder Erwarten bei unserer Reaction nicht zu entstehen, wenn sie etwa durch eine secundäre Reaction umgeändert wird.

Oxydation des Rohproductes.

Die Beständigkeit der Triphenylessigsäure gegen Oxydationsmittel führte dazu, das rohe Aluminiumsalz zu oxydiren, um einerseits die Säure zu reinigen, andrerseits die Oxydationsproducte der an Stelle von Diphenylessigsäure und γ-Anthracendicarbonsäure entstandenen Körper zu finden. Dass noch weitere Säuren bei der Anfangsreaction entstehen, das lässt sich wohl aus dem grossen Verluste schliessen, den die rohe Säure beim Umkrystallisiren aus heissem Eisessig erleidet, insofern ein grosser Theil des in Ammoniak gelöst gewesenen Productes in dem Eisessig als Schmiere zurück-

bleibt, und entschieden etwas anderes, als Triphenylessigsäure ist.

Dieser Eisessigrückstand liefert dieselben Oxydationsproducte, wie das rohe Aluminiumsalz, wie auch dieselben Körper entstehen, wenn die Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung, oder mit Kaliumpermanganat ausgeführt wird.

Im Grossen wurde die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig in folgender Weise ausgeführt:

Das durch Auswaschen mit heissem Wasser von Salzsäure befreite rohe Aluminiumsalz wurde in einem Kolben mit Chromsäure in Eisessiglösung auf dem Luftbade erhitzt, und zwar wurden zur Oxydation von 200 grm. roher Säure etwa 250 grm Chromsäure verbraucht. Es trat dabei starke Kohlensäureentwickelung ein, während sich das Rohproduct löste. Nach etwa einstündigem Kochen hatte die Kohlensäureentwickelung fast aufgehört, und nun wurde die Lösung in Wasser gegossen, um Triphenylessigsäure und die Oxydationproducte auszufällen, während Aluminiumoxyd und Chromoxyd als essigsaure Salze in Lösung bleiben.

Nachdem die essigsauren Salze durch Auswaschen mit heissem Wasser entfernt worden waren, blieb eine gelbe schlammige, das Filtrirwasser äusserst langsam durchlassende Masse zurück. Diese wurde nun durch wiederholtes Auskochen mit Soda von Triphenylessigsäure befreit, die aus der Lösung ihres Natriumsalzes mit verdünnter Salzsäure ausgefällt und dann aus heissem Eisessig umkrystallisirt wurde. Die so gewonnene Triphenylessigsäure war durchaus rein und die Eisessigmutterlauge frei von Schmieren.

Die Unlöslichkeit der zurückbleibenden Masse in Soda zeigt an, dass keine Säuren mehr in derselben enthalten seien, während ihre fernere Unlöslichkeit in Ammoniak und Kalilauge das Fehlen von Phenolhy-

droxylgruppen in den vorhandenen organischen Substanzen beweist.

Die durch Auswaschen mit heissem Wasser von der Sodalösung befreite Masse wurde nun mit Alkohol auf dem Wasserbade ausgezogen und die Lösung abfiltrirt.

Beim Erkalten schied sich aus der Lösung ein voluminöser, äusserst leichter, krystallinischer Niederschlag ab, der in schönen gelbrothen Nädelchen sublimirte und in dieser Form einen Schmelzpunkt von 325° C. zeigte.

Die unter sich gut stimmenden Verbrennungen dieses Körpers gaben folgende Zahlen.

Verbrennung des bei 325° schmelzenden Oxydationsproductes.

I. 0,1262 grm. Substanz gaben 0,3834 grm. CO_2, entsprechend 0,1045 grm. C oder

82,7% C.

0,0369 grm. H_2O, entsprechend 0,0041 grm. H oder

3,25% H.

II. 0,1081 grm. Substanz gaben 0,3285 grm. CO_2 entsprechend 0,0894 grm. C oder

82,7% C.

0,0375 grm. H_2O, entsprechend 0,00416 grm. H oder

3,84% H.

Für die Formel C_8H_4O:

Berechnet:	Gefunden:
C = 82,8%	82, 7%
H = 3,45 „	3,84 „

Es käme demnach dem Körper die Formel:

C_8H_4O

oder ein Vielfaches derselben zu.

Die von dem eben beschriebenen Körper abfiltrirte Flüssigkeit, wurde nun auf dem Wasserbade auf etwa 1/4 ihres früheren Volumens eingeengt; nach dem Erkalten wurde dabei der grösste Theil fest und setzte sich als zähe gelbe Masse ab. In dem flüssig gebliebenen Theil setzten sich beim Stehen im Eisschrank schöne gelbe Krystalle ab, die einen Schmelzpunkt von 75° C. zeigten, als Oel sublimirten und dann wieder krystallinisch erstarrten. Die zähe gelbe Masse wurde der Destillation unterworfen und destillirte bei etwa 400° C. als gelbes Oel über, während ein verhältnismässig grosser Theil dabei verkohlte. Das Destillat wurde mit Aether ausgezogen, dabei blieb ein kleinerer Theil als weisses Pulver ungelöst zurück, während sich in der Lösung nach dem Verdunsten des Aethers gelbe Krystalle abschieden, die mit den bei 75° C. schmelzenden identisch waren.

Verbrennung des bei 75° C. schmelzenden Oxydationsproduktes.

0,1112 grm. Substanz gaben:
0,3477 grm. Kohlensäure, entsprechend 0,094 grm. C oder 85,28% C.

0,0548 grm. H_2O, entsprechend 0,0060 grm. H oder 5,48% H.

Für die Formel $C_{12}H_8O$:

Berechnet:	Gefunden:
C = 85,6 %	85,28%
H = 4,76 „	5,48 „ .

Es käme demnach dem Körper die Formel:

$C_{12}H_8O$.

oder ein Vielfaches derselben zu.

Aus dem in Aether unlöslichen weissen Pulver wurde durch Sublimation ein gelber Körper erhalten, der dem Antrachinon durchaus ähnlich ist, der auch mit Zinkstaub und Kalilauge die characteristische Antrachinonreaction giebt, dessen Schmelzpunkt jedoch bei 170° C. liegt.

Wie schon erwähnt, können die hier beschriebenen Körper wegen ihrer Unlöslichkeit in Soda und Kalilauge weder Säuren, noch phenolartige Verbindungen sein. Es liegt vielmehr die Vermuthung nahe, dass wir in denselben Polyketone oder Polychinone vor uns haben, für welche Vermuthung auch ihre physikalischen Eigenschaften, die gelbe Farbe, sowie die grosse Fähigkeit, zu krystallisiren, zu destilliren und zu sublimiren sprechen.

Um die diesen Körpern zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe zu erhalten, wurde das durch Ausziehen mit Soda von Triphenylessigsäure befreite Oxydationsproduct mit Zinkstaub destillirt. Die Kohlenwasserstoffe destillirten als ein Oel über aus dem beim Erkalten nichts Festes abgeschieden wurde; da keine grösseren Mengen zur Verfügung standen, gelang es bisher nicht dieselben zu isoliren.

Mit den reinen Oxydationsproducten konnte wegen der geringen Ausbeute bis heute keine Destillation mit Zinkstaub vorgenommen werden.

Uebersicht über die bei der Arbeit gefundenen Resultate.

Der Zweck der Arbeit war, die Einwirkung zwischen Trichloressigsäure und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu untersuchen. Es wurde gefunden, dass die Reaction nicht einfach so verläuft, wie man aus analogen Fällen schliessen musste; denn es konnte im Reactionsprodukte nur Triphenylessigsäure, nicht aber Diphenylessigsäure und γ-Anthracendicarbonsäure aufgefunden werden.

Es findet ausserdem eine Einwirkung von Trichloressigsäure auf Aluminiumchlorid statt, ohne dass Benzol in Mitwirkung tritt.

Die an Stelle von Diphenylessigsäure und γ-Anthracendicarbonsäure auftretenden Produkte erwiesen sich einer directen Untersuchung unzugänglich, sie wurden aber fassbar in Form ihrer Oxydationsprodukte nach der Behandlung des Rohproduktes mit Chromsäure in Eisessiglösung.

Die Oxydationsprodukte konnten mit keinem bereits bekannten Körper identificirt werden und bleibt es desshalb die Aufgabe weiterer Untersuchung die denselben zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe festzustellen

Von dem Hauptprodukt der Reaction, der früher äusserst schwer zugänglichen Triphenylessigsäure, wurden die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften festgestellt.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden im Laboratorium der Universität Freiburg i. B. auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie den Herren Prof. Dr. C. Willgerodt und Privatdocent Dr. Elbs für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im August 1885.

Ernst Toelle.